

10/534, 913

Rec'd PCT/PTO

6 SEP 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004年5月27日 (27.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/043893 A1

(51) 国際特許分類: C07C 51/43, 51/47, 63/26

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014550

(22) 国際出願日: 2003年11月14日 (14.11.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2002-330753 2002年11月14日 (14.11.2002) JP  
特願 2002-330754 2002年11月14日 (14.11.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-0014 東京都 港区 芝五丁目33番8号 Tokyo (JP). 巴工業株式会社 (TOMOE ENGINEERING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒103-0027 東京都 中央区 日本橋三丁目9番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 沼田 元幹 (NUMATA, Motoki) [JP/JP]; 〒806-0004 福岡県 北九州市 八幡西区 黒崎城石1番1号 三菱化学株式会社内 Fukuoka (JP). 磯貝 隆行 (ISOGAI, Takayuki) [JP/JP]; 〒806-0004 福岡県 北九州市 八幡西区 黒崎城石1番1号 三菱化

(74) 代理人: 鎌田 文二, 外 (KAMADA, Bunji et al.); 〒542-0073 大阪府 大阪市 中央区 日本橋一丁目 18番12号 Osaka (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING TEREPHTHALIC ACID

(54) 発明の名称: テレフタル酸の製造方法

(57) Abstract: A process for producing a high-purity aromatic dicarboxylic acid, e.g., terephthalic acid, through simplified steps at a high energy efficiency. The process for producing terephthalic acid as a given target compound is characterized in that a solid-liquid separation step and a cleaning step are conducted in one apparatus and that in the step of removing a residual liquid adherent to a terephthalic acid cake by evaporation, at least part of the evaporation of the residual liquid is conducted by means of the internal energy possessed by the terephthalic acid cake and/or residual liquid.

(57) 要約: 簡素化したプロセスでエネルギー効率よく高純度のテレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸を製造する方法を提供するために、この発明は、所定のテレフタル酸の製造方法において、固液分離工程及び洗浄工程を1つの装置を用いて行い、テレフタル酸ケーキに残留する付着液を蒸発により除去する工程において、付着液の蒸発の少なくとも一部を、テレフタル酸ケーキ及び/又はその付着液のもつ内部エネルギーによって行うことを特徴とする。

WO 2004/043893 A1

## 明細書

## テレフタル酸の製造方法

## 技術分野

本発明は、芳香族ジカルボン酸、特にテレフタル酸の製造方法に関し、詳しくは、加圧及び加熱下に反応して得られた化合物の製造方法において、分離及び洗浄とを1つの装置で行い、得られたケーキに付着する反応媒体及び又は洗浄液等の除去に内部エネルギーを利用する工程を含むテレフタル酸の製造方法に関する。

## 背景技術

テレフタル酸は、一般的に反応母液との混合物であるスラリーとして得られる。該スラリーが分離及び乾燥の単位操作を経ることで、固体粒子製品として得られる。

これまでに上記単位操作を改良し、プロセスを向上させる試みは数多くなされてきた。例えば、固液分離に関する技術は多くの選択肢がある（例えば特許文献1参照）。特に、水平ベルトフィルター、ロータリーバキュームフィルターやスクリーンボウルデカンター（スクリーンボウル型遠心分離機）等の装置は、分離に加え高度な洗浄機能を持つ。それらの装置を用いると、分離と洗浄を同時に行えるのみではなく、不純物含有の多い母液と、不純物の低減された洗浄濾液、洗浄されたケーキを別々に回収できる。しかし、ケーキは有用な液を含有しており、その付着液の回収のためにさらに乾燥操作や溶媒による置換操作が必要となる。また、特殊な分離装置を使用する例もある（例えば特許文献2参照）。

一方、乾燥操作について、圧搾空気移送型乾燥機を使用し、熱ガスもしくは熱空気を使用した外部加熱による乾燥の例が示されている（例えば特許文献3参照）。また、加熱管内でスラリーの液を蒸発させ、固体と気体を得るという例が示されている（例えば特許文献4、5参照）。ただし、これらは独立した乾燥操作を実施するという前提のもと、新たに熱を与えることでケーキを乾燥させるため、乾燥操作を行うための装置と相応のエネルギーが必要であった。

なお、固液分離の前処理としてスラリー状態を保ちつつ温度を低下させて晶析を実施することは一般的である。例えば、溶媒を蒸発させて冷却を生じさせテレフタル酸を沈殿させる例が示されている（例えば特許文献6参照）。ただし、蒸発そのものはスラリー濃度を若干上げるにすぎず、温度を下げる以外にプロセスへの効果は見られない。

また、テレフタル酸を洗浄液でリスラリーしてフラッシュさせる例が示されている（例えば特許文献7参照）。粉体を加圧状態より抜き出すことは困難であるので、リスラリー化して抜き出す方法は一般に知られているが、フラッシュによってエネルギーを損失している負の部分については着目されてこなかった。従って、上記2件の例に示されるような、スラリーの温度を下げてエネルギーを散逸させ乾燥で再加熱するプロセスは、エネルギーが有効に利用されているとは言い難い。

また、加圧状態でのケーキ分離についても開示されているが、分離前スラリーの熱エネルギー保持がケーキ乾燥に有効であることについては何ら言及していない（例えば特許文献8、9参照）。

（特許文献1；PCT 93/24440号国際公開公報、特許文献2；特表平60-506461号公報、特許文献3；特開昭52-59177号公報、特許文献4；特公昭58-11418号公報、特許文献5；特開昭55-164650号公報、特許文献6；英国特許1152575号公報、特許文献7；特開平11-33532号公報、特許文献8；特開平1-299618号公報、特許文献9；米国特許5698734号公報）

## 発明の開示

以上のとおり、分離操作と乾燥操作を別々に改良する試みはこれまでにもなされてきたが、それらを一体化したプロセスとしてとらえ、装置の簡略化やエネルギーの有効利用に対する試みは行われてこなかった。

そこで、本発明の目的は、簡素化したプロセスでエネルギー効率よく高純度のテレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸を製造する方法を提供することにある。

本発明者らは、上記の課題に鑑み銳意検討を重ねたところ、テレフタル酸ケーキを大気圧以上の圧力下で、1つの装置を用いて分離・洗浄を行い、引き続き洗浄後のケーキに付着する反応媒体及び又は洗浄液等の除去に内部エネルギーを利用することにより、分離及び抜き出しという簡易な操作を通して不純物濃度の高い母液、不純物の低められた洗浄濾液、付着液の低められた結晶をそれぞれ回収することが可能となり、しかも生産性良く高純度のテレフタル酸が製造できることを見出し本発明に到達した。

すなわち本発明の要旨は、下記の(A)～(D)、(E)～(I)、又は(A)～(I)の工程において、固液分離と洗浄の工程、すなわち、工程(B)及び工程(C)並びに／又は工程(G)及び工程(I)とを、大気圧以上の圧力下で、1つの装置を用い

て行い、テレフタル酸ケーキに残留する付着液を蒸発によって除去する工程、すなわち、工程（D）及び／又は工程（I）における付着液の蒸発の少なくとも一部を、テレフタル酸ケーキ及び／又はその付着液のもつ内部エネルギーによって行うことにより、上記課題を解決したのである。

（A）パラキシレンを、酢酸を主体とする溶媒中、触媒の存在下に分子状酸素によって酸化しテレフタル酸を得る工程。

（B）テレフタル酸結晶を含むスラリーを、粗テレフタル酸ケーキと酢酸を主体とする母液とに固液分離する工程。

（C）粗テレフタル酸ケーキを、洗浄液を用いて洗浄する工程。

（D）洗浄後の粗テレフタル酸ケーキに残留する付着液を蒸発により除去する工程。

（E）粗テレフタル酸を、水を主体とする溶媒中、触媒の存在下に水素と接触させて粗テレフタル酸中の不純物の少なくとも一部を還元する工程。

（F）反応液の圧力と温度を低下させ、テレフタル酸を水を主体とする媒体中で晶析させる工程。

（G）テレフタル酸結晶を含むスラリーを、精製テレフタル酸ケーキと水を主体とする母液に固液分離する工程。

（H）精製テレフタル酸ケーキを洗浄液を用いて洗浄する工程。

（I）精製テレフタル酸ケーキに残留する付着液を蒸発により除去する工程。

本発明により、分離及び抜き出しという簡易な操作を通して不純物濃度の高い母液、不純物の低められた洗浄濾液、付着液の低められた結晶をそれぞれ独立に回収することができる。それによって、省エネルギー及びプロセスの簡略化を大きく進展させることができる。従って、本発明の工業的価値は大きい。

#### 図面の簡単な説明

図1は本発明の製造方法の好ましい一実施態様を示すフロー図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の製造方法は、テレフタル酸の製造において、反応混合物からテレフタル酸ケーキを得る固液分離の工程と、該テレフタル酸ケーキを洗浄する工程を、併せて行うことが可能な、例えば、スクリーンボウル型遠心分離機、ロータリーバキュームフィルタ

一、水平ベルトフィルター等を用いて加圧下で固液分離と洗浄を連続して行い、続いて洗浄後のテレフタル酸ケーキを、洗浄工程よりも低い気圧下に放出（フラッシュ）して、テレフタル酸ケーキ及び又はその付着液の内部エネルギーを、付着液の蒸発に利用することを特徴としている。

テレフタル酸の製造工程には以下に述べる工程（A）の酸化工程と、工程（E）の還元工程の2つの反応工程を有しており、それぞれ固液分離工程と洗浄工程を付帯しているが、本発明においては、少なくともいずれか一方に、固液分離工程及び洗浄工程を1つの装置を用いて行い、フラッシュによる付着液の蒸発との組み合わせを用いるものである。

好ましくは、酸化反応と還元反応のいずれの後工程においても、固液分離工程及び洗浄工程を1つの装置を用いて行い、フラッシュによる付着液の蒸発とを組み合わせを用いる。本明細書中では、下記の工程（A）～工程（D）をあわせて、CAT工程（粗テレフタル酸製造工程）、工程（E）～工程（H）をあわせて、PTA工程（精製テレフタル酸製造工程）と称することがある。

#### [工程（A）]

工程（A）は、パラキシレンを、酢酸を主体とする溶媒中、触媒の存在下に分子状酸素によって酸化しテレフタル酸を得る工程である。

テレフタル酸は芳香族ジカルボン酸の1つである。本発明においてテレフタル酸の生成反応は常法に従って行うことができる。通常、例えばコバルト、鉄、マンガンなどの重金属を含有する触媒、好ましくは該重金属の塩と臭素の存在下、パラキシレンを分子状酸素と反応させることによりテレフタル酸が得られる。

反応媒体としては酢酸を主体とするものが用いられる。酢酸溶媒の使用量は、通常パラキシレンに対して2～6重量倍である。酢酸溶媒には反応に影響しない程度、例えば10重量%以下の水等その他成分を含んでいても良い。

酸化反応の条件としては、温度は通常130～250℃、好ましくは150～230℃であり、圧力は通常0.2～1.2MPa、好ましくは0.3～7MPa、更に好ましくは1～3MPa、特に好ましくは1～1.5MPaである。

酸化反応に用いられる反応器は特に制限はないが、通常は攪拌器を備えた完全混合槽型反応器が用いられる。反応は好ましくは連続的に実施され、反応時間（平均滞留時間）は通常30～300分である。酸化反応は一段で行っても良いが、パラキシレンの転

化率を上げるために、二段目の反応器を用いて、一段目の反応温度より若干低い温度にて酸化反応を行うこともできる。二段目の酸化反応を行う場合、その温度は好ましくは140～190℃である。二段目の反応器は、完全混合槽型反応器の他、プラグフロー型反応器を用いることもできる。

酸化反応により、パラキシレンの95重量%以上、好ましくは99重量%以上がテレフタル酸に変換され、テレフタル酸を含む結晶が析出したスラリーが得られる。また、若干量の不純物が副生するが、不純物としては典型的には4-カルボキシベンズアルデヒド（以下、「4-CBA」と称することがある）であり、酸化反応後の混合物には通常テレフタル酸に対して500～5000ppm程度の4-CBAが存在している。

#### [工程（B）]

工程（B）は、工程（A）で得られたテレフタル酸結晶を含むスラリーを、大気圧以上の圧力下で、粗テレフタル酸ケーキと酢酸を主体とする反応母液とに固液分離する工程である。

この固液分離に使用される装置としては、後述するような、本工程及び工程（C）を1つの装置で行われる装置を用いることができる。

本発明において、粗テレフタル酸とは、4-CBAの還元反応を経ていないケーキを意味する。通常粗テレフタル酸には4-CBAがテレフタル酸に対して500ppm以上含有されている。

固液分離により得られる反応母液には溶媒である酢酸のほか、水、重金属触媒、反応副生成物であるパラトルイル酸や4-CBA、酢酸メチル等が含まれる。

固液分離を行う際のスクリーンボウルデカンターは、通常500～2000Gの遠心力で運転される。

固液分離装置の圧力範囲の下限は、通常大気圧以上、好ましくは0.2MPa以上、更に好ましくは0.3MPa以上である。一方、圧力範囲の上限は、通常、22MPa以下、好ましくは12MPa以下、より好ましくは7MPa以下、特に好ましくは1.5MPa以下、最も好ましくは1.2MPa以下である。また、工程（A）の酸化反応時の圧力の少なくとも一部を維持して固液分離に付すことがエネルギー効率の点で好ましい。

なお、工程（A）終了後、工程（B）の直前の圧力よりも、工程（B）の固液分離装置の圧力を高くしたい場合には、スラリーを移送する際にポンプ等により昇圧する。

#### [工程（C）]

工程（C）は、工程（B）で得られる粗テレフタル酸ケーキを大気圧以上の圧力で、洗浄液を用いて洗浄する工程である。この洗浄に使用される装置としては、後述するような、工程（B）及び本工程を1つの装置で行われる装置を用いることができる。

上記洗浄液は、水性溶媒、油性溶媒特に制約はないが、例えば酸化反応溶媒の主成分と同じ酢酸を含有する液体が好ましい。さらには、酢酸が90%以上であることが好ましい。その他、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等の比較的蒸発潜熱の小さい酢酸エステルを用いることもできる。

洗浄工程における圧力範囲の下限は、通常大気圧以上、好ましくは0.2 MPa以上、更に好ましくは0.3 MPa以上である。一方、圧力範囲の上限は、通常、22 MPa以下、好ましくは12 MPa以下、より好ましくは7 MPa以下、特に好ましくは1.5 MPa以下、最も好ましくは1.2 MPa以下である。

#### [1つの装置]

上記の工程（B）及び工程（C）は、1つの装置を用いて行うことができる。これらの工程を1つの装置を用いて行うことにより、機器数の削減が可能であり、また、固液分離工程（B）と洗浄工程（C）とを等圧力とすることができる。

上記1つの装置として、水平ベルトフィルター、ロータリーバキュームフィルター、スクリーンボウルデカンター（スクリーンボウル型遠心分離機）等があげられる。これらの中でも、スクリーンボウルデカンターがもっとも好ましい。スクリーンボウルデカンターでは、固液分離と洗浄が一体化された装置内で行うことが可能なものであって、濾過材を備えた洗浄部位を反応した粗テレフタル酸ケーキが通過する際、洗浄液の散布によってケーキを洗浄することができる。また、洗浄液は濾過材を通りケーキと分離され回収することができる。

上記スクリーンボウルデカンターは、例えばWO 98/18750号公報、WO 93/24440号公報等に示されているものであり、遠心力によって固体と液体が分離され、固体は螺旋状の板で濾過材を備えた洗浄部位に搬送される。

上記濾過材の材質及び形状に特に制約はなく、セラミックフィルター、金網、金属バースクリーン等挙げられ、耐食性や目詰まりを考慮して選定される。例えば金属バースクリーンを使用する場合、若干のケーキ目洩れを許容することで目詰まりを回避することができる。また、スクリーンボウルデカンターより排出されるケーキは付着母液の除去により不純物濃度の低減された含液ケーキである。

このスクリーンボウルデカンターでは、母液と洗浄液を別々に回収することができる

が、洗浄液の一部は母液側に混入させても良い。スクリーンボウルデカンターが高いケーキ洗浄性を持つのに加え、商業的な高圧下での使用にも耐えうる。

なお、このスクリーンボウルデカンターを用いた場合には、基本的に工程（B）の固液分離工程と工程（C）の洗浄工程における圧力は等しくなる。

#### [工程（D）]

工程（D）は、工程（C）で得られる粗テレフタル酸ケーキに残留する付着液を蒸発により除去する工程をいう。

本発明に用いられる乾燥装置の形式は、以下に述べる乾燥工程の各操作が行えるものである限り特に制限はないが、通常、ディスチャージバルブ（以下、単に「バルブ」と称することがある。）を備えた加圧乾燥装置が用いられる。ディスチャージバルブは粉体を加圧下から低圧側へ切り出す機能を持つ以外特に制約はなく、WO 91/09661号公報、US-5589079号公報又はUS-4127935号公報に公開されているようなバルブが用いられる。連続又は間欠式の抜き出しでも良い。単数、複数、特に制約はないが、例えば複数であれば、US-5589079号公報に例示されるもの、単数であればWO 91/09661号公報に例示される物等がある。さらに、WO 00/71226号公報に記載されたバルブを用いることも可能である。

通常ディスチャージバルブの上流にはケーキ保持槽（ケーキチャンバー）が備えられ、工程（C）で洗浄後、分離されたケーキはケーキ保持層に保持される。ケーキはバルブを開放することによって粉体滞留槽へ抜き出される。バルブの開放は、ケーキ滞留量が一定となるように制御しながら行なうことが好ましい。

ケーキ保持槽と工程（C）の操作圧力は実質的に同圧である。また、粉体滞留槽はケーキ保持槽より低圧である。ケーキ保持槽内の加圧下のケーキを、バルブを通して低圧に解放する（フラッシュする）ことでケーキ付着液の沸点が下がり、沸点差による顯熱、すなわち、テレフタル酸ケーキ及び／又はその付着液のもつ内部エネルギーがケーキ付着液の気化熱として用いられ、ケーキ付着液が蒸発する。ケーキ保持槽内の排出直前のケーキの温度（T<sub>B</sub>）は、ケーキ付着液の大気圧における沸点（B<sub>p</sub>）より高いことが好ましい。

バルブの上流までの乾燥装置の圧力範囲の下限は、通常大気圧以上、好ましくは0.2 MPa以上、更に好ましくは0.3 MPa以上である。一方、圧力範囲の上限は、通常、2.2 MPa以下、好ましくは1.2 MPa以下、より好ましくは7 MPa以下、特に好ましくは1.5 MPa以下、最も好ましくは1.2 MPa以下である。

なお、工程（B）及び（C）を、スクリーンボウルデカンターを用いて行った場合、工程（B）及び（C）の圧力は、大気圧以上に維持して行われる。そして、スクリーンボウルデカンターでの圧力がほぼ維持されて、テレフタル酸ケーキが工程（D）のケーキ保持槽に供給される。従って、好ましい実施態様としては、工程（B）、（C）及び（D）のケーキ保持槽（即ちバルブの上流まで）における圧力範囲の下限は、いずれも大気圧以上、好ましくは0.2 MPa以上、更に好ましくは0.3 MPa以上である。一方、圧力範囲の上限は、通常、22 MPa以下、好ましくは12 MPa以下、より好ましくは7 MPa以下、特に好ましくは1.5 MPa以下、最も好ましくは1.2 MPa以下である。大気圧との差があまり小さいと、フラッシュ時に開放される内部エネルギーが小さくなり、ケーキ付着液の蒸発量が少なくなる傾向がある。また、圧力が高すぎる場合は、耐圧設備のコスト等に問題を生じる場合がある。

排出直前のケーキ温度の範囲は50°C以上350°C以下、好ましくは100°C以上300°C以下、さらに好ましくは130°C以上250°C以下である。ケーキ付着液の大気圧における沸点と、ケーキ保持槽内の排出直前のケーキの温度差（TB-Bp）は、好ましくは5°C以上200°C以下の範囲、さらに好ましくは10°C以上150°C以下の範囲、特に好ましくは15°C以上100°C以下の範囲である。

粉体滞留槽の圧力は好ましくは大気圧であるが、フラッシュ時に蒸発するガスにより、粉体滞留槽の圧力は大気圧よりも若干高くなる。また、粉体滞留槽内のガスを強制的に排気することもでき、この場合粉体滞留槽内の圧力は大気圧よりも低くなることがある。

さらに、工程（D）で発生した蒸気の少なくとも一部を回収し、テレフタル酸製造工程に再利用することができる。工程（D）で発生する蒸気は、工程（C）の洗浄の際にケーキに付着した洗浄液の蒸気が主体である。従って、工程（C）の洗浄液として酢酸を用いた場合には酢酸蒸気が発生するので、特に工程（A）の酸化反応溶媒として利用するのが効果的である。蒸気は、そのまま工程（A）の反応器に供給しても良いし、熱交換器により熱エネルギーを回収し、凝縮させてから供給しても良い。

さらにまた、工程（D）で発生した蒸気に同伴したテレフタル酸を含む結晶の少なくとも一部を回収し、テレフタル酸の製造工程に再供与することができる。工程（D）で粗テレフタル酸ケーキをフラッシュさせ、ケーキ及び／又はケーキ付着液の内部エネルギーを用いてケーキ付着液を蒸発させた場合、系内が短時間で減圧になるため、付着液の蒸気にテレフタル酸を含む結晶が同伴することがある。テレフタル酸の収率を向上さ

せるために、蒸気に同伴した結晶を回収することが好ましい。回収した結晶は、 C T A 工程及び P T A 工程へのいずれの再供与も可能であるが、ここで得られた結晶は酸化反応は完結しているので、テレフタル酸結晶のみをバグフィルター等で回収した場合は、工程 (E) への供与が好ましい。また、さらに好ましい態様としては、上記に同伴したテレフタル酸結晶を酢酸を主体とする液体と接触させてスラリーを得、これを C T A 工程、特に工程 (A) 及び／又は工程 (B) に、直接又は間接的に供与することがあげられる。

#### [工程 (E) ]

工程 (E) は、粗テレフタル酸を、水を主体とする溶媒に溶解し、触媒の存在下に水素と接触させて粗テレフタル酸中の不純物の少なくとも一部を還元する工程である。

還元反応を行うにあたっては、粗テレフタル酸の常温における溶解度が小さいので、水を主体とする溶媒に溶解させるため、昇温する必要がある。還元反応の温度としては、通常、230～330℃であり、好ましくは250～310℃である。また圧力については、溶媒を液体として維持するために、蒸気圧より高い圧力を必要とし、通常3～12 MPaであり、好ましくは5～10 MPaである。

工程 (E) では、粗テレフタル酸中に含まれる 4-CBA を還元してパラトルイル酸に変換する。

#### [工程 (F) ]

工程 (F) は、工程 (E) で得られた反応液の圧力と温度を低下させ、テレフタル酸結晶を、水を主体とする媒体中で晶析させる工程である。

晶析は、回分及び連続、特に制約は無いが、通常は連続で2段～6段、好ましくは3段～5段で段階的に降圧させる。これにより、溶媒はフラッシュ蒸発し、系内の温度が低下する。4-CBA が還元されたパラトルイル酸は、水に対する溶解度がテレフタル酸より高いので、晶析では、テレフタル酸が優先的に析出する。しかし、大気圧まで下降すると、温度が100℃程度となり、パラトルイル酸が共晶するので、最終晶析圧力は、好ましくは0.2 MPa以上、さらに好ましくは0.3 MPa以上、特に好ましくは0.5 MPa以上である。また、圧力範囲の上限は、好ましくは3 MPa以下、さらに好ましくは1 MPa以下、特に好ましくは0.7 MPa以下である。なお、晶析の際発生する蒸気は、回収されてテレフタル酸の製造プロセスで再利用しても良い。

#### [工程 (G) ]

工程 (G) は、工程 (F) で得られたテレフタル酸結晶を含むスラリーを、大気圧以

上の圧力下で、精製テレフタル酸ケーキと水を主体とする反応母液に固液分離する工程である。

本発明において、精製テレフタル酸とは、4-CBAの還元反応を経たテレフタル酸を意味する。通常精製テレフタル酸ケーキには4-CBAがテレフタル酸に対して30 ppm以下含有されている。

固液分離の方法及び好ましい圧力範囲としては工程（B）と略同様である。ただし、圧力範囲の上限として、特に好ましくは1 MPa以下、最も好ましくは0.7 MPa以下である。

固液分離により得られる反応母液には、溶媒である水のほか、前段の酸化反応工程より混入した微量の酢酸や、重金属触媒、反応副生成物である4-CBA、あるいはその還元物質であるパラトルイル酸等が含まれる。

#### [工程（H）]

工程（H）は、精製テレフタル酸ケーキを洗浄液を用いて洗浄する工程である。洗浄実施する際は、洗浄液の主成分に水が好ましい以外は工程（C）と同様である。

#### [1つの装置]

工程（G）及び工程（H）は、1つの装置を用いて行うのが好ましく、その例としては、上記工程（C）で用いた装置をあげることができる。

上記スクリーンボウルデカンターでは、固液分離と洗浄が一体化された装置内で行うことが可能なものであって、濾過材を備えた洗浄部位を反応した粗テレフタル酸ケーキが通過する際、洗浄液の散布によってケーキを洗浄することができる。洗浄液は濾過材を通りケーキと分離され回収することができる。スクリーンボウルデカンターでは、母液と洗浄液を別々に回収することができるが、洗浄液の一部は母液側に混入しても良い。

洗浄液は水性溶媒、油性溶媒特に制約はないが、例えば母液の主成分と同じ水を主成分とする物が好ましい。また、スクリーンボウルデカンターより排出されるケーキは付着母液の洗浄により不純物濃度の低減された含液ケーキである。

#### [工程（I）]

工程（I）は、精製テレフタル酸ケーキに残留する付着液を蒸発により除去する工程である。粗テレフタル酸を精製テレフタル酸に代えた以外は工程（D）と同様である。

#### [本発明の実用的側面]

本発明の特徴は、分離、洗浄及び抜き出しという簡易な操作を通して、母液、洗浄濾

液、付着液の低められた結晶をそれぞれ回収し得る点にある。付着液の低められた結晶を回収することで、乾燥機の省略もしくは小型省力化したプロセスを実現することが可能となる。また、母液と洗浄液とは、一括して回収することもできるが、不純物の濃度は母液の方が若干高いので、それぞれ別に回収し、別系統で再利用することが好ましい。

一方、母液、洗浄濾液を別々に回収することができる点もプロセスにとって非常に有効である。以下、それらの実用的な側面を例示する。

粗テレフタル酸ケーキを洗浄した後の洗浄液（洗浄濾液）の少なくとも一部を回収し、そのまま若しくは処理してテレフタル酸の製造工程に再利用することができる。本洗浄濾液中には不純物が分離母液より少ないので、そのまま、工程（A）の酸化反応溶媒として再利用できる。また、工程（D）で発生した溶媒蒸気に同伴したテレフタル酸結晶を回収するための吸着液として利用することができる。

また、粗テレフタル酸ケーキを洗浄した後の洗浄液の少なくとも一部からテレフタル酸を含む結晶を回収し、該結晶をテレフタル酸の製造工程に再供与することができる。結晶の回収は、洗浄液をそのまま固液分離にかけても良いし、さらに温度もしくは圧力を下げて晶析を促進した後に固液分離にかけても良い。固液分離は、通常採用される手法であれば特に制限はなく、遠心分離、濾過、沈降等が利用される。回収した結晶は、酸化工程及び水素還元工程、いずれの再供与も可能だが、反応はほぼ完了しており、酸化工程への供与、特に工程（A）及び／又は工程（B）への供与が好ましい。

さらに、粗テレフタル酸スラリーを固液分離することにより得られた酢酸を主体とする分離母液の少なくともその一部を回収し、そのままもしくは処理してテレフタル酸の製造工程に再利用することができる。母液には酸化反応触媒や反応中間体を含め有用な成分が含まれており、工程（A）の酸化反応溶媒として再利用することができる。

さらにまた、粗テレフタル酸スラリーを固液分離することにより得られた酢酸を主体とする分離母液の少なくとも一部からテレフタル酸を含む結晶を回収し、該結晶をテレフタル酸の製造工程に再供与することができる。結晶の回収は、分離母液をそのまま固液分離にかけても良いし、さらに温度もしくは圧力を下げて晶析を促進した後に固液分離にかけても良い。分離母液をさらに晶析させた後の固液分離は、通常採用される手法であれば特に制限はなく、遠心分離、濾過、沈降等が利用される。回収した結晶は、酸化工程及び水素還元工程、いずれの再供与も可能だが、酢酸溶媒が同伴するので、特に工程（A）への供与が好ましい。

固液分離により得られた分離母液は、固液分離と同等な温度、圧力を有しており、この分離母液は、高温高圧を維持したまま、酸化反応工程へリサイクルすることが好ましい。高温母液を反応器に供給することにより、酸化反応物を所定の反応温度まで上げる顯熱相当エネルギー量を低減できる。これにより、酸化反応におけるエネルギー回収が向上することになる。しかし、分離母液を全量リサイクルすることは、母液中に含有する不純物の系内蓄積を招き、固液分離で得られる粗テレフタル酸の品質悪化につながる。このため、分離母液の一部、好ましくは、10～30%をバージして不純物蓄積を防止する。このバージ母液には、酢酸溶媒、酸化反応触媒、安息香酸等の原料パラキシレン中の不純物由来の有機不純物が含有されている。さらに、高温母液であれば、母液中に溶解しているテレフタル酸も含まれている。このバージ母液は、濃縮処理することにより、溶媒成分を蒸発させ、高沸点成分を残渣とする。この残渣には、触媒成分であるコバルト成分やマンガン成分、有機不純物が含有しており、触媒成分は、後工程の触媒再生系にて回収・再生される。ここで高温母液に溶解しているテレフタル酸成分を回収するために、先ず、フラッシュ処理をして溶媒成分を蒸発させて濃縮させる。ここでフラッシュによる濃縮及び冷却によりテレフタル酸を析出させ、この析出物を固液分離操作により回収する。回収された固形分は、酸化反応工程に供与されることが好ましい。また、バージ母液を固液分離した後の分離液は、必要に応じ、酢酸、水、触媒等の有効成分を分離回収し、テレフタル酸の製造工程に再利用することができる。

また、精製テレフタル酸スラリーを固液分離することにより得られた水を主体とする分離母液の少なくともその一部を回収し、そのままもしくは処理してテレフタル酸の製造工程に再利用することができる。本分離母液は必要に応じて固液分離、蒸留もしくは膜精製処理を施しても良く、工程(E)の還元反応溶媒に再利用できる。

また、精製テレフタル酸分離から得られた水を主体とする分離母液の少なくとも一部からテレフタル酸を含む結晶を回収し、該結晶をテレフタル酸の製造工程に再供与することができる。結晶の回収は、分離母液を濃縮及び／又は冷却してテレフタル酸結晶を析出させた後に固液分離にかけるのが好ましい。固液分離は、通常採用される手法であれば特に制限はなく、遠心分離、濾過、沈降等が利用される。回収した結晶(二次結晶)は、酸化工程及び水素還元工程、いずれの再供与も可能だが、中間体濃度が高く、中でも酸化工程への供与、特に工程(A)への供与が好ましい。また、ここで得られた母液(二次母液)も、直接又は間接的に工程(E)の還元反応溶媒として再利用することができる。

さらに、精製テレフタル酸ケーキの洗浄に用いられた後の洗浄液（洗浄濾液）の少なくとも一部を回収し、そのままもしくは処理してテレフタル酸の製造工程に再利用することができる。特に不純物濃度が少ないので、工程（E）の還元反応溶媒としての再利用が有効である。本洗浄濾液は必要に応じて、蒸留もしくは膜精製処理を施しても良い。また、工程（I）で発生した溶媒蒸気に同伴したテレフタル酸結晶を回収するための吸着液として利用することができる。

さらにまた、例えば、洗浄時の目洩れ等により、精製テレフタル酸ケーキを洗浄した後の洗浄液がテレフタル酸を含む場合には、洗浄液の少なくとも一部からテレフタル酸を含む結晶を固液分離等により回収し、該結晶をテレフタル酸の製造工程に再供与することができる。結晶の回収は、洗浄液をそのまま固液分離にかけても良いし、さらに温度もしくは圧力を下げて晶析を促進した後に固液分離にかけても良い。固液分離は、通常採用される手法であれば特に制限はなく、遠心分離、濾過、沈降等が利用される。回収した結晶は、CTA工程及びPTA工程、いずれの再供与も可能だが、反応がほぼ完了しており、PTA工程への供与、特に工程（F）及び／又は（G）の分離工程への供与が好ましい。

また、工程（I）で発生した蒸気の少なくとも一部を回収し、テレフタル酸製造工程に再利用することができる。工程（I）で発生する蒸気は、工程（H）の洗浄の際にケーキに付着した洗浄液の蒸気が主体である。従って、工程（H）の洗浄液として水を用いた場合には水蒸気が発生するので、特に工程（E）の還元反応溶媒として利用するのが効果的である。蒸気は、そのまま工程（E）の反応器に供給しても良いし、熱交換機により熱エネルギーを回収し、凝縮させてから供給しても良い。

さらに、工程（I）で発生した蒸気に同伴したテレフタル酸を含む結晶の少なくとも一部を回収し、テレフタル酸の製造工程に再利用することができる。工程（I）で精製テレフタル酸ケーキをフランクシュさせ、ケーキ及び／又は又はケーキ付着液の内部エネルギーを用いてケーキ付着液を蒸発させた場合、系内が短時間で減圧になるため、付着液の蒸気にテレフタル酸を含む結晶が同伴することがある。テレフタル酸の収率を向上させるために、蒸気に同伴した結晶を回収することが好ましい。回収した結晶は、CTA工程及びPTA反応工程へのいずれの再供与も可能であるが、ここで得られた結晶は還元反応及び洗浄まで完結しているのでそのまま製品として供給することもできる。テレフタル酸結晶の回収は、水を主体とする液体と接触させて、スラリーとして得ることが好ましく、このスラリーを工程（E）～（G）のいずれかに供与することができる。

## [好ましい実施態様]

本発明の製造方法の好ましい実施態様について図1を用いて説明する。

図1において、1は工程(A)に用いられる酸化反応器、2は晶析槽、3は工程(B)と工程(C)が一体化された分離洗浄装置、4は粉体滞留槽であり、分離洗浄装置3と粉体滞留槽4の間には図示しないケーキ保持槽とディスチャージバルブが設けられている。分離洗浄装置3で得られた粗テレフタル酸ケーキは、ケーキ保持槽を経て粉体滞留槽4へフラッシュされ、ケーキ付着液が蒸発する。5は工程(E)に用いられる還元反応器、6は工程(F)に用いられる晶析槽、7は工程(G)と工程(H)が一体化された分離洗浄装置、8は乾燥機であり、分離洗浄装置7と乾燥機8との間には図示しないケーキ保持槽とディスチャージバルブが設けられている。分離洗浄装置7で得られた精製テレフタル酸ケーキは乾燥機8へフラッシュされケーキ付着液が蒸発する。なお乾燥機8は粉体滞留槽を兼ねている。このケーキ付着液は通常、水を主体としているので、フラッシュだけでは完全には付着液が蒸発しないため、更に乾燥機8にて乾燥させる。

11は、溶媒回収系(例えば蒸留塔)であり、プロセスの他の場所から供給された酢酸を含む混合物と共に、酸化反応後の母液を合わせて、各成分に分離する。母液には、溶媒である酢酸と酸化反応により生成した水と不純物や酸化触媒等の高沸点成分が含まれる。酢酸はライン110を経て酸化反応器1に供給することができる。水はライン112を経て廃棄されるか、そのままもしくは精製してプロセス水として利用することができる。不純物は釜残として得られるので、触媒等の有効成分を回収し残部は廃棄する。

分離洗浄装置3において用いられた洗浄液(酢酸を主体とする液体)は洗浄後にライン131を経て酸化反応装置に送られる。また、一部目洩れしたテレフタル酸と洗浄液とを分離する場合には、ライン132を経て、固液分離装置31に送られる。これらテレフタル酸、酢酸はそれぞれプロセスに再利用することができる。

テレフタル酸ケーキは粉体滞留槽にフラッシュさせると、ケーキ付着液が蒸発するが、付着液のガスにテレフタル酸が同伴する。テレフタル酸結晶を含んだガスは凝縮させて液体に戻し、これを固液分離装置41に送り、テレフタル酸と酢酸を主体とする付着液とに分離する。あるいは、固体回収装置42で、ガスに同伴したテレフタル酸結晶を酢酸と接触させてスラリーを得、さらにガスを凝縮させ、このスラリー及び凝縮液をライン101を経て酸化反応器に供給する。

分離洗浄装置 7 によって分離される還元反応の母液はライン 121 を経て固液分離装置 21 に送られる。固液分離装置 21 では、分離母液を濃縮及び／又は冷却することにより、析出したテレフタル酸やパラトルイル酸等の反応中間体を分離、回収し、残部の水を主体とする反応母液は廃棄されるか、もしくは更に蒸留や膜等により精製してプロセス水として利用することができる。また、この水に含まれる酸化反応触媒やパラトルイル酸等の有効成分は、イオン交換処理や吸着処理等により、回収することもできる。

分離洗浄装置 7 において用いられた洗浄濾液（水を主体とする液体）は洗浄後にライン 151 を経て固液分離装置 51 に送られる。固液分離装置 51 では、一部目洩れしたテレフタル酸を含む固体分と洗浄液とを分離する。これらテレフタル酸、水はそれぞれプロセスに再利用することができる。この場合、固体分は、晶析槽 6 に戻し、分離後の洗浄液は、還元反応器 5 に戻すことが好ましい。なお、固液分離装置 51 を経ることなく、テレフタル酸を含んだ洗浄液自体をプロセスに再利用することもできる。

テレフタル酸ケーキは乾燥機 8 にフラッシュさせると、ケーキ付着液が蒸発するが、付着液のガスにテレフタル酸が同伴する。テレフタル酸結晶を含んだガスは凝縮させて液体に戻し、これを固液分離装置 61 に送り、テレフタル酸と水を主体とする付着液とに分離する。あるいは、固体回収装置 62 でガスに同伴したテレフタル酸結晶を水で接触させて、スラリーを得、さらにガスの場合は凝縮させ、このスラリー及び凝縮液をライン 105～107 を経て、還元反応器 5、晶析槽 6、分離洗浄装置 7 のいずれかに供給することができる。

固液分離装置 21、31、41、51、61 は所望に応じて洗浄装置を併設する。なお、分離された固体と液体はそれぞれ、所望に応じてライン 101、102、103、105、106、107、171、175、176、177 を通してテレフタル酸製造プロセスに再供与される。固体のみ、液体のみでも良い。固液を再混合しても良く、さらに固液分離をバイパスしてライン 101、102、103、105、106、107、171、175、176、177 を通して直接テレフタル酸製造プロセスに再供与してもよい。また、それらの一部を廃棄しても良い。ライン 109 からは製品が得られる。

## 実施例

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれら実施例に限定されるものではない。

テレフタル酸の生産量が 3 9 T o n / h r の設備において液相酸化反応器に連続的にパラキシレン、パラキシレンの 5. 5 重量倍の酢酸、また、触媒として、酢酸コバルト、酢酸マンガン、臭化水素を供給し、温度 1 9 7 °C、圧力 1. 4 5 M p a、反応時間（平均滞留時間） 9 0 分で酸化反応を行った。触媒の使用量は、コバルト成分の使用量がコバルト金属換算で溶媒に対し、2 8 0 重量 p p m、マンガン成分の使用量は 2 8 0 重量 p p m、臭素成分の使用量は 7 0 0 p p m である。

分子状酸素による酸化反応を行うためのガスとしては空気を用いる。このとき空気の酸素含有率は 2 1 % である。そして、反応器から排出されるガス（以下、廃ガスと称することがある）中の酸素濃度が 5 容量 % になるように反応器中に圧縮空気を供給した。次いで低温追酸化反応器に酸化スラリーを連続的に移し、温度 1 9 0 °C、圧力 1. 3 M p a、反応時間（平均滞留時間） 3 5 分で酸化反応を行うためのガスとして空気（酸素含有率 2 1 %）を、廃ガス中の酸素濃度が 6 容量 % になるように供給し、低温追酸化を行った。

低温追酸化反応後のスラリーは 3 段の中間処理槽にて連続的に晶析し、大気圧において固液分離を行ったのち蒸気を加熱源とする乾燥機にて粗テレフタル酸粒子を乾燥させた。

乾燥した粗テレフタル酸粒子を水スラリー化し、2 8 0 °C、8 M P の還元雰囲気下で水素添加して精製を行った。その後、連続的な晶析を行い、最終晶析槽は、圧力を 0. 6 2 M P a まで、温度を 1 6 0 °C まで下げた。

#### [実施例 1]

得られた精製テレフタル酸を含むスラリーを一体化された分離洗浄機であるスクリーンボウルデカンター（スクリーンボウル型遠心分離機）に導入し、続いて内部エネルギーを利用して付着液を蒸発させるためにフラッシュバルブ（ディスチャージバルブ）にケーキを通した。このとき、フラッシュバルブは W O 9 1 / 0 9 6 6 1 号公報で公開されているものと同等のものを使用した。バルブ上流のケーキ保持槽の圧力は、0. 6 4 M P a、バルブ下流の粉体滞留槽の圧力は大気圧開放であった。一回当たりのバルブ開放時間は、1. 0 秒、ケーキ吐出量は、2 3 k g であった。スクリーンボウルデカンターへのスラリー供給量は 4. 5 T / h r、洗浄液（水）は 2. 0 T / h r とした。

このとき、遠心分離機により分離回収された母液中の不純物は 9 0 0 p p m、分離されたケーキを洗浄した後の洗浄液中の不純物は 2 4 0 p p m、排出ケーキの不純物濃度は 1 1 5 p p m、含液率（付着液重量／乾燥ケーキ重量）は 4. 3 % だった。

## [参考例 1]

洗浄液を流さなかった以外は実施例 1 と同様の条件で、テストを実施した。

このとき、排出ケーキの不純物濃度は 160 ppm だった。

## [参考例 2]

母液と洗浄液を別々に回収できなかつたと想定して、その回収液の不純物濃度を推算すると 590 ppm だった。

## [参考例 3]

フラッシュバルブを使用しなかつたと想定して、内部エネルギーを付着液の蒸発に利用できなかつた場合の含液率をヒートバランスより推算すると、8.8% だった。

## [結果]

以上、実施例 1 と参考例 1 との比較より、スクリーンボウルデカンターのケーキに対する洗浄効果は非常に大きいことが分かる。次に、参考例 2 との比較より、洗浄液の独立回収は不純物の低減された液の利用に有効であることが分かる。また、参考例 3 との比較より、内部エネルギーの利用は省エネルギーに有効であることが分かる。そして、これらの効果は、スクリーンボウルデカンターと内部エネルギーの併用により得られる格別な効果であることが分かる。

## [実施例 2]

低温酸化を行つた後のテレフタル酸スラリーを、晶析槽を経ることなく、直接スクリーンボウルデカンター（スクリーンボウル型遠心分離機）に導入した。スクリーンボウルデカンター内の圧力は、0.93 MPa 程度に維持された。スラリー供給量は 20 T/hr、洗浄液（酢酸）は 18 T/hr とした。

スクリーンボウルデカンター内では、固液分離によりケーキと母液に分離される。ケーキは、洗浄液（酢酸）により洗浄される。洗浄後のケーキは、ケーキ保持槽に搬出される。このとき、ケーキ保持槽の圧力は、0.93 MPa 程度に保持される。ケーキ保持槽の下端には、WO 91/09661 号公報で公開されているものと同等のフラッシュバルブが備えられており、このフラッシュバルブが開放されることにより、ケーキ保持槽に蓄えられていたケーキは、大気圧開放である粉体滞留槽に移動する。ケーキが移動する際に、ケーキ付着液及びケーキが有していた内部エネルギーが解放され、付着液の気化熱として用いられ、付着液は蒸発する。フラッシュ後のケーキの含液率（付着液重量／乾燥ケーキ重量）は 0.2% であった。

すなわち、テレフタル酸スラリーの分離・洗浄を高圧下で行い、続いてフラッシュに

よる付着液の蒸発を、 C T A 工程用いることによって、従来の C T A プロセスで必要であった晶析槽と乾燥機が不要となり、プラントの設備が簡素化できた。

#### [実施例 3]

実施例 2 において、スクリーンボウルデカンターにより分離回収された反応母液は、温度 185 ℃、圧力 0.93 M P a であった。この反応母液は、その 20 重量 % をページすることによって、その他の部分をそのまま酸化反応器に再利用することができた。

すなわち、テレフタル酸スラリーの分離・洗浄を高圧下で行うことによって、反応母液の有するエネルギーも、ロスすることなく、酸化反応に必要なエネルギーとして有効に利用することができた。

#### [実施例 4]

実施例 2 において、ケーキをフラッシュさせた場合、酢酸が主成分のケーキ付着液のほとんどが蒸発した。その蒸発量は 2 T o n / h r であった。蒸発した酢酸ガスには、一部の乾燥したケーキが同伴した。そこで、酢酸蒸気を配管により固体回収装置に下方から導入し、上方から液体の酢酸をスプレーにより供給することにより、酢酸蒸気に同伴されたテレフタル酸と酢酸とを接触させ、スラリーを得ることができた。このスラリーは、直接、酸化反応工程に供給することができた。

また、固体回収装置を通過した酢酸蒸気には、若干の副生した酢酸メチルも含まれており、酢酸及び酢酸メチルを回収して酸化反応工程に供給することにより、酢酸溶媒の損失を低減することができた。

## 請 求 の 範 囲

1. (A) パラキシレンを、酢酸を主体とする溶媒中、触媒の存在下に分子状酸素によって酸化しテレフタル酸を得る工程、  
 (B) テレフタル酸結晶を含むスラリーを、大気圧以上の圧力下で、粗テレフタル酸ケーキと酢酸を主体とする母液とに固液分離する工程、  
 (C) 粗テレフタル酸ケーキを、大気圧以上の圧力下で、洗浄液を用いて洗浄する工程、  
 (D) 洗浄後の粗テレフタル酸ケーキに残留する付着液を蒸発により除去する工程、  
 を有する粗テレフタル酸の製造方法において、  
 工程 (B) と工程 (C) とを 1 つの装置を用いて行い、  
 工程 (D) における付着液の蒸発の少なくとも一部が、テレフタル酸ケーキ及び／又はその付着液のもつ内部エネルギーによって行われる、  
 ことを特徴とするテレフタル酸の製造方法。
2. (E) 粗テレフタル酸を、水を主体とする溶媒中、触媒の存在下に水素と接触させて粗テレフタル酸中の不純物の少なくとも一部を還元する工程、  
 (F) 反応液の圧力と温度を低下させ、テレフタル酸を水を主体とする媒体中で晶析させる工程、  
 (G) テレフタル酸結晶を含むスラリーを、大気圧以上の圧力下で精製テレフタル酸ケーキと水を主体とする反応母液に固液分離する工程、  
 (H) 精製テレフタル酸ケーキを、大気圧以上の圧力下で、洗浄液を用いて洗浄する工程、  
 (I) 精製テレフタル酸ケーキに残留する付着液を蒸発により除去する工程、  
 を有するテレフタル酸の製造方法において、  
 工程 (G) と工程 (H) とを 1 つの装置を用いて行い、  
 工程 (I) における付着液の蒸発の少なくとも一部が、テレフタル酸ケーキ及び／又はその付着液のもつ内部エネルギーによって行われる、  
 ことを特徴とするテレフタル酸の製造方法。
3. (A) パラキシレンを、酢酸を主体とする溶媒中、触媒の存在下に分子状酸素によって酸化しテレフタル酸を得る工程、  
 (B) テレフタル酸結晶を含むスラリーを、大気圧以上の圧力下で、粗テレフタル酸ケ

ーキと酢酸を主体とする母液とに固液分離する工程、

(C) 粗テレフタル酸ケーキを、大気圧以上の圧力下で、洗浄液を用いて洗浄する工程

(D) 洗浄後の粗テレフタル酸ケーキに残留する付着液を蒸発により除去する工程、

(E) 粗テレフタル酸を、水を主体とする溶媒中、触媒の存在下に水素と接触させて粗テレフタル酸中の不純物の少なくとも一部を還元する工程、

(F) 反応液の圧力と温度を低下させ、テレフタル酸を水を主体とする媒体中で晶析させる工程、

(G) テレフタル酸結晶を含むスラリーを、精製テレフタル酸ケーキと水を主体とする母液に固液分離する工程、

(H) 精製テレフタル酸ケーキを洗浄液を用いて洗浄する工程、

(I) 精製テレフタル酸ケーキに残留する付着液を蒸発により除去する工程、  
を有するテレフタル酸の製造方法において、

工程 (B) と工程 (C) とを1つの装置を用いて行い、

工程 (D) における付着液の蒸発の少なくとも一部が、テレフタル酸ケーキ及び／又はその付着液のもつ内部エネルギーによって行われる、

ことを特徴とするテレフタル酸の製造方法。

4. (A) パラキシレンを、酢酸を主体とする溶媒中、触媒の存在下に分子状酸素によって酸化しテレフタル酸を得る工程、

(B) テレフタル酸結晶を含むスラリーを、粗テレフタル酸ケーキと酢酸を主体とする反応母液とに固液分離する工程、

(C) 粗テレフタル酸ケーキを、洗浄液を用いて洗浄する工程、

(D) 洗浄後の粗テレフタル酸ケーキに残留する付着液を蒸発により除去する工程、

(E) 粗テレフタル酸を、水を主体とする溶媒中、触媒の存在下に水素と接触させて粗テレフタル酸中の不純物の少なくとも一部を還元する工程、

(F) 反応液の圧力と温度を低下させ、テレフタル酸を水を主体とする媒体中で晶析させる工程、

(G) テレフタル酸結晶を含むスラリーを、大気圧以上の圧力下で、精製テレフタル酸ケーキと水を主体とする反応母液に固液分離する工程、

(H) 精製テレフタル酸ケーキを、大気圧以上の圧力下で、洗浄液を用いて洗浄する工程、

(I) 精製テレフタル酸ケーキに残留する付着液を蒸発により除去する工程、  
を有するテレフタル酸の製造方法において、

工程 (G) と工程 (H) とを 1 つの装置を用いて行い、

工程 (I) における付着液の蒸発の少なくとも一部が、テレフタル酸ケーキ及び／又は  
その付着液のもつ内部エネルギーによって行われる、

ことを特徴とするテレフタル酸の製造方法。

5. (A) パラキシレンを、酢酸を主体とする溶媒中、触媒の存在下に分子状酸素によ  
って酸化しテレフタル酸を得る工程、

(B) テレフタル酸結晶を含むスラリーを、大気圧以上の圧力下で、粗テレフタル酸ケ  
ーキと酢酸を主体とする母液とに固液分離する工程、

(C) 粗テレフタル酸ケーキを、大気圧以上の圧力下で、洗浄液を用いて洗浄する工程

、  
(D) 洗浄後の粗テレフタル酸ケーキに残留する付着液を蒸発により除去する工程、

(E) 粗テレフタル酸を、水を主体とする溶媒中、触媒の存在下に水素と接触させて粗  
テレフタル酸中の不純物の少なくとも一部を還元する工程、

(F) 反応液の圧力と温度を低下させ、テレフタル酸を水を主体とする媒体中で晶析さ  
せる工程、

(G) テレフタル酸結晶を含むスラリーを、大気圧以上の圧力下で、精製テレフタル酸  
ケーキと水を主体とする母液に固液分離する工程、

(H) 精製テレフタル酸ケーキを、大気圧以上の圧力下で、洗浄液を用いて洗浄する工  
程、

(I) 精製テレフタル酸ケーキに残留する付着液を蒸発により除去する工程、  
を有するテレフタル酸の製造方法において、

工程 (B) と工程 (C) とを 1 つの装置を用いて行うと共に、工程 (G) と工程 (I)  
とを 1 つの装置を用いて行い、

工程 (D) 及び工程 (I) における付着液の蒸発の少なくとも一部が、テレフタル酸ケ  
ーキ及び／又はその付着液のもつ内部エネルギーによって行われる、  
ことを特徴とするテレフタル酸の製造方法。

6. 工程 (C) に用いられる洗浄液が酢酸を含有するものである請求項 1, 3, 4 又は  
5 のいずれかに記載のテレフタル酸の製造方法。

7. 工程 (D) で発生した蒸気の少なくとも一部を回収し、そのままもしくは処理して

、テレフタル酸の製造工程に再利用する請求項 1, 3, 4, 5 又は 6 のいずれかに記載のテレフタル酸の製造方法。

8. 工程 (D) で発生した蒸気の少なくとも一部を回収し、そのままもしくは処理して、工程 (A) に再利用する請求項 7 に記載のテレフタル酸の製造方法。

9. 工程 (D) で発生した蒸気に同伴したテレフタル酸を含む結晶の少なくとも一部を回収し、該結晶をテレフタル酸の製造工程に再供与する請求項 1, 3, 4, 6 乃至 8 のいずれかに記載のテレフタル酸の製造方法。

10. 工程 (D) で発生した蒸気に同伴したテレフタル酸を含む結晶の少なくとも一部を回収し、工程 (A) に再供与する請求項 9 に記載のテレフタル酸の製造方法。

11. 工程 (H) に用いられる洗浄液が、水を主体とするものである請求項 2 乃至 10 のいずれかに記載のテレフタル酸の製造方法。

12. (I) で発生した蒸気の少なくとも一部を回収し、そのままもしくは処理して、テレフタル酸の製造工程に再利用する請求項 2 乃至 11 のいずれかに記載のテレフタル酸の製造方法。

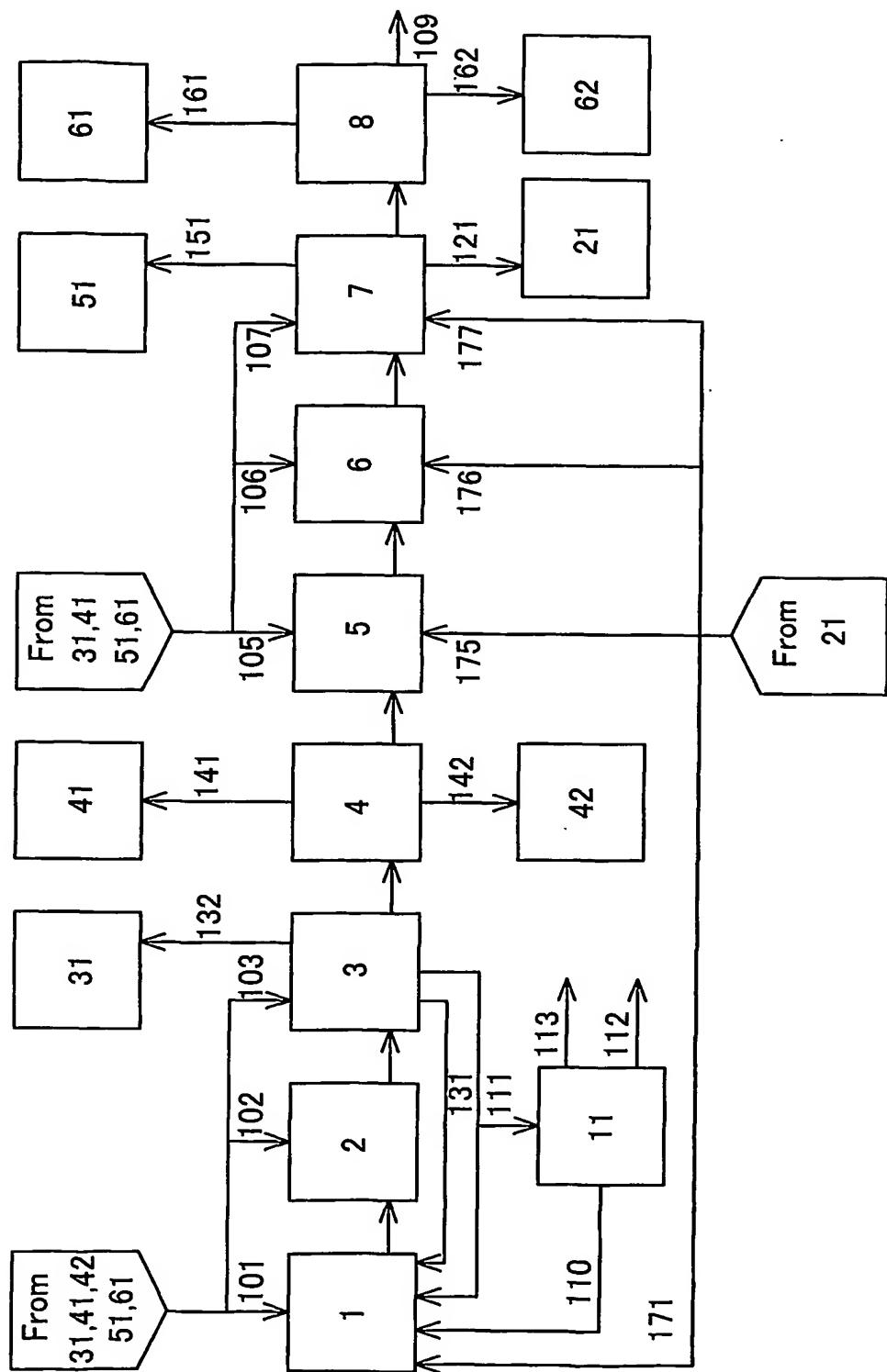
13. 工程 (I) で発生した蒸気の少なくとも一部を回収し、そのままもしくは処理して、工程 (E) に再利用する請求項 12 に記載のテレフタル酸の製造方法。

14. 工程 (I) で発生した蒸気に同伴したテレフタル酸を含む結晶の少なくとも一部を回収し、該結晶をテレフタル酸の製造工程に再供与する請求項 2 乃至 13 のいずれかに記載のテレフタル酸の製造方法。

15. 工程 (I) で発生した蒸気に同伴したテレフタル酸を含む結晶の少なくとも一部を回収し、該結晶を工程 (E) 及び／又は工程 (F) に供与する請求項 14 に記載のテレフタル酸の製造方法。

16. 上記の 1 つの装置がスクリーンボウルデカンターである請求項 1 乃至 15 のいずれかに記載のテレフタル酸の製造方法。

図1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14550

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C07C51/43, 51/47, 63/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C07C51/43, 51/47, 63/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-139514 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 22 May, 2001 (22.05.01), Claims; Par. No. [0010] (Family: none)	1-16
P,X	JP 2002-336687 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 26 November, 2002 (26.11.02), Claims; Par. No. [0023] (Family: none)	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 January, 2004 (14.01.04)

Date of mailing of the international search report  
03 February, 2004 (03.02.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ' C07C51/43, 51/47, 63/26

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ' C07C51/43, 51/47, 63/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-139514 A (三菱化学株式会社) 2001.05.22 特許請求の範囲, [0010] (ファミリーなし)	1-16
P, X	JP 2002-336687 A (三菱化学株式会社) 2002.11.26 特許請求の範囲, [0023] (ファミリーなし)	1-16

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に旨及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

14. 01. 2004

## 国際調査報告の発送日

03.02.04

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

爾見 武志

4H 9547

電話番号 03-3581-1101 内線 3443